

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-354904

(P 2 0 0 1 - 3 5 4 9 0 4 A)

(43) 公開日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

マークド (参考)

C09D183/04

C09D183/04

4J038

183/02

183/02

5F058

183/14

183/14

H01L 21/312

H01L 21/312

C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願2000-363513 (P 2000-363513)
 (22) 出願日 平成12年11月29日 (2000. 11. 29)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-108311 (P 2000-108311)
 (32) 優先日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)
 (33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004178
 ジェイエスアール株式会社
 東京都中央区築地2丁目11番24号
 (72) 発明者 林 英治
 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 長谷川 公一
 東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 徐 榮秀
 大韓民国 忠清南道 天安市 雙龍洞 12
 73番地 現代アパートメント401-702

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】膜形成用組成物、膜の形成方法およびシリカ系膜

(57) 【要約】 (修正有)

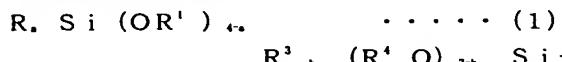
または1、nは1~6を示す。)

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、PCT (Pressure Cooker Test) 後の比誘電率特性、PCT後のCMP (Chemical Mechanical Polishing) 耐性、PCT後の基板との密着性に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) 一般式1、2、3で表される化合物の群から選ばれた1以上の化合物を水酸化テトラアルキルアンモニウム、脂肪族環状アミン、金属水酸化物から選ばれた一種の化合物と水の存在下で加水分解縮した化合物ならびに(B) 有機溶媒を含有する膜形成用組成物。

R_aSi(OR¹)_b (1)S_ci(OR²)_d (2)R³_a (R⁴O)_b Si-(R⁵)_c-Si(OR⁶)_d (3)(RはH、F原子又は一価の有機基、R¹~R⁶は一価の有機基、R⁵はO原子、フェニレン基又は-(CH₂)_n-、aは1~2、bおよびcは0~2、dは0

ンモニウム、脂肪族環状有機アミン、金属水酸化物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物（以下、「特定塩基性化合物」という）と水の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物



〔式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、0~2の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(\text{CH}_2)_n-$ 。 -- で表される基（ここで、 n は1~6の整数である）、 d は0または1を示す。〕ならびに（B）有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られるシリカ系膜に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、（A）加水分解縮合物とは、上記化合物（1）～（3）の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方である。ここで、（A）成分における加水分解物とは、上記（A）成分を構成する化合物（1）～（3）に含まれる $\text{R}' \text{O}-$ 基、 $\text{R}^2 \text{O}-$ 基、 $\text{R}^4 \text{O}-$ 基および $\text{R}^5 \text{O}-$ 基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、（A）成分における縮合物は、（A）成分を構成する化合物（1）～（3）の加水分解物のシラノール基が縮合して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

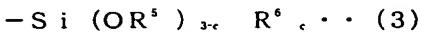
【0007】（A）加水分解縮合物

（A）加水分解縮合物は、上記化合物（1）～（3）の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を特定塩基性化合物の存在下に、加水分解、縮合して得られる。化合物（1）；上記一般式（1）において、 R および R' の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式（1）において、 R は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐してもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式（1）において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げができる。

（式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R' は1価の有機基、 a は1~2の整数を示す。）



（式中、 R^2 は1価の有機基を示す。）



【0008】一般式（1）で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ- n -プロポキシシラン、トリ-iso-プロポキシ

10 シラン、トリ- n -ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリー- n -プロポキシシラン、フルオロトリー- i so-プロポキシシラン、フルオロトリー- s ec-ブトキシシラン、フルオロトリー-tert-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0009】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー- n -プロポキシシラン、メチルトリー- i so-プロポキシシラン、メチルトリー- n -ブトキシシラン、メチルトリー- s ec-ブトキシシラン、メチルトリー-tert-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ- n -プロポキシシラン、エチルトリ- i so-プロポキシシラン、エチルトリ- n -ブトキシシラン、エチルトリ- s ec-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリー- n -プロ

30 ポキシシラン、ビニルトリー- i so-プロポキシシラン、ビニルトリー- n -ブトキシシラン、ビニルトリー- s ec-ブトキシシラン、ビニルトリー-tert-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリ- n -プロポキシシラン、 n -ブロピルトリ- i so-プロポキシシラン、 n -ブロピルトリ- n -ブトキシシラン、 n -ブロピルトリ- s ec-ブトキシシラン、 n -ブロピルトリ-tert-ブトキシシラン、 n -ブロピルトリフェノキシシラン、 i -

40 ブロピルトリメトキシシラン、 i -ブロピルトリエトキシシラン、 i -ブロピルトリ- n -プロポキシシラン、 i -ブロピルトリ- i so-プロポキシシラン、 i -ブロピルトリ- n -ブトキシシラン、 i -ブロピルトリ- s ec-ブトキシシラン、 i -ブロピルトリ-tert-ブトキシシラン、 i -ブロピルトリフェノキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、 n -ブチルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリ- n -プロポキシシラン、 n -ブチルトリ- i so-プロポキシシラン、 n -ブチルトリ- s ec-ブトキシシラン、 n -ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、 n -ブチルトリフェノキシシラン、 n -ブチルトリ- s ec-ブトキシシラン、 n -ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、 n -ブチルトリフェノキシシランなど；

ラン、ジーn-ブチルジメトキシシラン、ジーn-ブチルジエトキシシラン、ジーn-ブチルージーn-プロポキシシラン、ジーn-ブチルージーisо-プロポキシシラン、ジーn-ブチルージーn-ブトキシシラン、ジーn-ブチルージーsec-ブトキシシラン、ジーn-ブチルージーtert-ブトキシシラン、ジーn-ブチルージーフェノキシシラン、ジーsec-ブチルジメトキシシラン、ジーsec-ブチルジエトキシシラン、ジーsec-ブチルージーn-プロポキシシラン、ジーsec-ブチルージーisо-プロポキシシラン、ジーsec-ブチルージーn-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルージーsec-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルージーtert-ブトキシシラン、ジーsec-ブチルージーフェノキシシラン、ジーtert-ブチルジメトキシシラン、ジーtert-ブチルジエトキシシラン、ジーtert-ブチルージーn-プロポキシシラン、ジーtert-ブチルージーisо-プロポキシシラン、ジーtert-ブチルージーn-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルージーsec-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルージーtert-ブトキシシラン、ジーtert-ブチルージーフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルージーn-プロポキシシラン、ジフェニルージーisо-プロポキシシラン、ジフェニルージーn-ブトキシシラン、ジフェニルージーsec-ブトキシシラン、ジフェニルージーtert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

【0011】化合物(1)として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー-*n*-プロポキシシラン、メチルトリー-*i s o*-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】化合物(2)；上記一般式(2)において、R²で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i s o-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシラン、テトラ-s e c-ブトキシラン、テトラ-t e r t-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

50 【0013】化合物(3)；上記一般式(3)において

シロキサンなどを挙げることができる。

【0014】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

ルジシラン、1, 2-ジフェノキシー-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシー-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシー-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシー-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシー-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシー-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシー-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0016】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシー-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシー-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシー-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシー-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシー-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシー-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシー-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0017】さらに、一般式(3)において、R' が-(CH₂)_n で表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1- (ジメトキシメチルシリル)-1- (トリメトキシシリル)メタン、1- (ジエトキシメチルシリル)-1- (トリエトキシシリル)メタン、1- (ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1- (トリ-n-プロポキシシリル)メタン、1- (ジ-i-プロポキシメチルシリル)-1- (トリ-i-プロポキシシリル)メタン、1- (ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1- (トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1- (ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1- (トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1- (ジメトキシメチルシリル)-2- (トリメトキシシリル)エタン、1- (ジエトキシメチルシリル)-2- (トリエトキシシリル)エタン、1- (ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2- (トリメトキシシリル)エタン、1- (ジエトキシメチルシリル)-2-

10 タン、1- (ジ-i-プロポキシメチルシリル)-2- (トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1- (ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2- (トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1- (ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2- (トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1- (ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2- (トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げができる。

【0018】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1- (ジメトキシメチルシリル)-1- (トリメトキシシリル)メタン、1- (ジエトキシメチルシリル)-1- (トリエトキシシリル)メタン、1- (ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2- (トリメトキシシリル)エタン、1- (ジエトキシメチルシリル)-2- (トリエトキシシリル)エタン、1- (ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2- (トリメトキシシリル)エタン、1- (ジエトキシメチルシリル)-2-

ルシリル) - 2 - (トリエトキシシリル) エタン、ビス (ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジエトキシメチルシリル) メタン、1, 2-ビス (ジメトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス (ジエトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A) 成分を構成する化合物 (1) ~ (3) としては、上記化合物 (1)、(2) および (3) の 1 種もしくは 2 種以上を用いることができる。

【0019】なお、上記化合物 (1) ~ (3) の群から選ばれた少なくとも 1 種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、化合物 (1) ~ (3) の群から選ばれた少なくとも 1 種のシラン化合物 1 モル当たり 20 モルを越え 150 モル以下の水を用いることが好ましく、20 モルを越え 130 モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が 20 モル以下であると塗膜の耐クラック性が劣る場合があり、150 モルを越えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。

【0020】本発明の (A) 加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物 (1) ~ (3) の群から選ばれた少なくとも 1 種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、特定塩基性化合物を用いることが特徴である。特定塩基性化合物を用いることにより、低比誘電率、高弾性率でありさらに基板との密着性に優れたシリカ系膜を得ることができる。本発明で使用することのできる特定塩基性化合物としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テラブロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの水酸化テトラアルキルアンモニウム、ピペリジン、1-メチルピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、ピペラジン、1-メチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、ピロリジン、1-メチルピロリジン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、2-ピラゾリン、3-ピロリン、キヌキリジンなどの脂肪族環状有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどの金属水酸化物を挙げることができ、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テラブロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、ピペリジン、1-メチルピペリジン、ピペラジン、1-メチルピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、ピロリジン、1-メチルピロリジン、ジアザビシクロオクタン、ジア

ザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムがシリカ系膜の基板への密着性の点から特に好ましい。これらの特定塩基性化合物は、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

【0021】上記特定塩基性化合物の使用量は、化合物 (1) ~ (3) 中の $R^1 O-$ 基、 $R^2 O-$ 基、 $R^3 O-$ 基および $R^4 O-$ 基で表される基の総量 1 モルに対して、通常、0.00001 ~ 10 モル、好ましくは 0.

10 0.0005 ~ 5 モル、特に好ましくは 0.001 ~ 1 モル、さらに好ましくは 0.01 ~ 0.5 モルである。特定塩基性化合物の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。

【0022】このようにして得られる (A) 加水分解縮合物の慣性半径は、GPC (屈折率、粘度、光散乱測定) 法による慣性半径で、好ましくは 5 ~ 50 nm、さらに好ましくは 8 ~ 40 nm、特に好ましくは 9 ~ 20 nm である。加水分解縮合物の慣性半径が 5 ~ 50 nm であると、得られるシリカ系膜の比誘電率、弾性率および膜の均一性に特に優れるものとできる。また、このようにして得られる (A) 加水分解縮合物は、粒子状の形態をとっていないことにより、基板状への塗布性が優れるという特徴を有している。粒子状の形態をとっていないことは、例えば透過型電子顕微鏡観察 (TEM) により確認される。

【0023】なお、(A) 成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物 (2) は、化合物 (1) ~ (3) の総量中、5 ~ 75 重量%、好ましくは 10 ~ 70 重量%、さらに好ましくは 15 ~ 70 重量%

30 である。また、化合物 (1) および/または (3) は、化合物 (1) ~ (3) の総量中、95 ~ 25 重量%、好ましくは 90 ~ 30 重量%、さらに好ましくは 85 ~ 30 重量% である。化合物 (2) が、化合物 (1) ~ (3) の総量中、5 ~ 75 重量% であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物 (1) ~ (3) 中の $R^1 O-$ 基、 $R^2 O-$ 基、 $R^3 O-$ 基および $R^4 O-$ 基が 100% 加水分解して SiOH 基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となつたものをいう。また、(A) 成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物 (1) および化合物 (2) の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0024】さらに、(A) 加水分解縮合物では、化合物 (1) ~ (3) の群から選ばれた少なくとも 1 種のシラン化合物を、特定塩基性化合物の存在下に加水分解・縮合して、加水分解縮合物とし、好ましくはその慣性半径を 5 ~ 50 nm となすが、その後、組成物の pH を 7 以下に調整することが好ましい。pH を調整する方法としては、

- ① pH調整剤を添加する方法、
 ②常圧または減圧下で、組成物中より特定塩基性化合物を留去する方法、
 ③窒素、アルゴンなどのガスをバーリングすることにより、組成物中から特定塩基性化合物を除去する方法、
 ④イオン交換樹脂により、組成物中から特定塩基性化合物を除く方法、
 ⑤抽出や洗浄によって特定塩基性化合物を系外に除去する方法、などが挙げられる。これらの方法は、それぞれ、組み合わせて用いてもよい。

【0025】ここで、上記pH調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シウウ酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シウウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、タル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水タル酸の加水分解物などを挙げることができる。これら化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】上記pH調整剤による組成物のpHは、7以下、好ましくは1~6に調整される。このように、加水分解結合物の慣性半径を5~50nmとなしたのち、上記pH調整剤により上記範囲内にpHを調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH調整剤の使用量は、組成物のpHが上記範囲内となる量であり、その使用量は、適宜選択される。

【0027】(B) 有機溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分を、通常、(B)有機溶媒に溶解または分散してなる。この(B)有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エ

チルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

- 【0028】エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサンジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジェチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレン20グリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシリエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシリエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

- 【0029】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジェチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ベンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシリケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 50 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、

1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー-2, 4-ヘプタンジオンなどの β -ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオニアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルピペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルピペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0031】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリ



(R° および R° は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または CH_2CO- から選ばれる1価の有機基を示し、eは1~2の整数を表す。) 上記の有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。本発明においては、化合物(1)~(3)を加水分解し、縮合する際に、上記と同様の溶媒を使用することができる。

【0033】本発明の組成物の具体的な製造方法としては、化合物(1)~(3)を溶解させた溶媒中に水または溶媒で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、特定塩基性化合物は溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100°C、好ましくは15~90°Cである。

【0034】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~

コールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N, N, N-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホロン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-メチル- Δ 3-ピロリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N, N-ジメチルピペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンなどを挙げることができる。

【0032】これらの有機溶剤の中で、特に下記一般式(4)で表される有機溶剤が好ましい。

· · · · · (4)

10 30 n.m.、好ましくは10~20 n.m.、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニル40 アミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0035】ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメ

チレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエテチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

- (X) j - (Y) k -

- (X) j - (Y) k - (X) l -

(式中、Xは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ で表される基を、Yは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ で表される基を示し、jは1～90、kは10～99、lは0～90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0036】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げができる。

【0037】フッ素系界面活性剤としては、例えば1,1,2,2-テトラフロロオクチル(1,1,2,2-テトラフロロプロピル)エーテル、1,1,2,2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフロ

ロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-デカフロロデカン、1,1,2,2,3,3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフロオロオクタンスルホニアミド)プロピル]-N,N'ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフロオロアルキルスルホンアンモニドプロピルトリメチルアンモニウム塩、

10 パーフロオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフロオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフロオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成

20 (株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15(株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることができる。

これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001～10重量部である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0038】シランカップリング剤としては、例えば3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ア

40 ミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシ

シラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0039】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチリルパーオキサイド、 α 、 α' ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネット、ジイソプロピルパーオキシジカーボネット、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネット、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネット、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネット、t-ヘキシルパーオキシジカーボネット、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネット、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネット、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ヘキシルパーオキシビラート、t-ブチルパーオキシビラート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-

ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロデカン、t-ヘキシルパーオキシイソブチルモノカーボネット、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソブチルモノカーボネット、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネット、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-t-ブチルパーオキシソフタレート、 α 、 α' ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソブロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソブロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ヘキシルヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0040】トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3, 5-トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フ

ルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-メチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フェニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-プロペニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレンなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0041】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、例えば、溶媒中化合物(1)～(3)を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合し、

(A)成分を調製したのち、これに(B)成分を添加すればよく、特に限定されない。

【0042】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記1)～11)の方法などを挙げることができる。

- 1) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、特定塩基性化合物および有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。
- 2) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、特定塩基性化合物および有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行う方法。
- 3) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)および有機溶媒からなる混合物に、所定量の水および特定塩基性化合物を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。
- 4) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)および有機溶剤からなる混合物に、所定量の水および特定塩基性化合物を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行う方法。

- 5) 有機溶剤、水および特定塩基性化合物からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。
- 6) 有機溶剤、水および特定塩基性化合物からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行う方法。
- 7) 有機溶剤、水および特定塩基性化合物からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～

(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行い、pH調整剤を添加する方法。

8) 有機溶剤、水および特定塩基性化合物からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行い、溶液の一定濃度に濃縮した後pH調整剤を添加する方法。

9) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、別な有機溶剤で抽出する方法。

10) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、別な有機溶剤で置換する方法。

11) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、別な有機溶剤で抽出した後、更に別な有機溶剤で置換する方法。

【0043】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2～30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記(D)有機溶剤による希釈によって行われる。本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05～2.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1～5.0μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80～600℃程度の温度で、通常、5～240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を

30 形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られる本発明のシリカ系膜は、膜密度が、通常、0.

40 3.5～1.2g/cm³、好ましくは0.4～1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5～1.0g/cm³である。膜密度が0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³を超えると低比誘電率が得られない。また、本発明のシリカ系膜は、BJH法による細孔分布測定において、10nm以上の空孔が認められず、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。さらに、本発明のシリカ系膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127℃、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、50 放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の

吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物に用いられる化合物(1)のテトラアルコキシシラン類の量により、調整することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、2.6～1.2、好ましくは2.5～1.2、さらに好ましくは2.4～1.2である。

【0044】このようにして得られる層間絶縁膜は、PCT後の比誘電率特性、PCT後のCMP耐性、PCT後の基板との密着性を示すことから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RD RAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッティングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0046】慣性半径

下記条件によるゲルペーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定)法により測定した。

試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が0.25%となるように、10mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)用試料溶液とした。

装置：東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ピスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1ml/min

カラム温度：40°C

【0047】PCT後の比誘電率

8インチシリコンウェハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに450°Cの真空(50mTorr)ホットプレートで30分基板を焼成した。得られた膜に対して100°C、湿度100%RH、2気圧の条件でPCTを1時間行い、蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード

(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

【0048】PCT後のCMP耐性

8インチシリコンウェハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに450°Cの真空(50mTorr)ホットプレートで30分基板を焼成した。得られた膜に対して100°C、湿度100%RH、2気圧の条件でPCTを1時間行つた。得られた塗膜を以下の条件で研磨した。

スラリー：シリカ-過酸化水素系

研磨圧力：160g/cm²

研磨時間：180秒

CMP後の塗膜の外観を35万ルクスの表面観察用ランプで観察し、下記基準で評価した。

【0049】塗膜の密着性

8インチシリコンウェハ上に、スピンドル法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに450°Cの真空(50mTorr)ホットプレートで30分基板を焼成した。得られた膜に対して100°C、湿度100%RH、2気圧の条件でPCTを1時間行つた。得られた基板上にエポキシ樹脂を用いてスタッドピン10本を固定し、150°Cで1時間乾燥させた。このスタッドピンをセバスチャン法を用いて引き抜き試験を行い、以下の基準で密着性を評価した。

○：スタッドピン10本共シリコンウェハと塗膜の界面での剥離無し

×：シリコンウェハと塗膜の界面での剥離発生

【0050】合成例1

石英製セパラブルフラスコに、蒸留エタノール570g、イオン交換水160gと10%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液30gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン136gとテトラエトキシシラン209gの混合物を添加した。溶液を55°Cに保ったまま、2時間反応を行った。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル300gを加え、その後、50°Cのエバボレーターを用いて溶液を1

0% (完全加水分解縮合物換算)となるまで濃縮し、その後、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10gを添加し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、13.4nmであった。

【0051】合成例2

合成例1において、10%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに10%ビペラジン水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、13.0nmであった。

【0052】合成例3

合成例1において、10%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに10%ジアザビシクロウンデセン水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液③を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、15.0 nmであった。

【0053】合成例4

合成例1において、10%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに10%水酸化ナトリウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液④を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、14.8 nmであった。

【0054】合成例5

石英製セパラブルフラスコに、蒸留エタノール470.9 g、イオン交換水226.5 gと25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液17.2 gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン44.9 gとテトラエトキシシラン68.6 gの混合物を添加した。溶液を55℃に保ったまま、2時間反応を行った。この溶液に20%硝酸水溶液50 gを添加し、十分攪拌した後、室温まで冷却した。この溶液にプロピレンギコールモノプロピルエーテル400 gを加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶液を10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、その後、マレイン酸の10%プロピレンギコールモノプロピルエーテル溶液10 gを添加し、反応液⑤を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、20.9 nmであった。

【0055】合成例6

合成例5において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を使用したこと以外は合成例5と同様にして、反応液⑥を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、22.8 nmであった。

【0056】合成例7

合成例5において、プロピレンギコールモノプロピルエーテルの代わりにプロピレンギコールモノエチルエーテルを使用したこと以外は合成例5と同様にして、反応液⑦を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、20.8 nmであった。

【0057】比較合成例1

合成例1において、10%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに10%ピリジン水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液⑧を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、3.8 nmであった。

【0058】比較合成例2

石英製セパラブルフラスコに、メチルトリメトキシシラン154.24 g、テトラメトキシシラン288.83 gと蒸留プロピレンギコールモノエチルエーテル250 gを溶解し、マレイン酸10 gを溶解したイオン交換水297 gを1時間かけて溶液に滴下した。この溶液を50℃で3時間反応させることで反応液⑨を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、0.2 nmであった。

【0059】実施例1

合成例1で得られた反応液①を0.2 μm孔径のテフロン（登録商標）製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドルコート法でシリコンウェハ上に塗布した。塗膜のPCT後の比誘電率は2.27と非常に低い値であり、PCT後の塗膜をCMPしても塗膜に傷は認められなかった。また、PCT後の塗膜の密着性も良好であった。

【0060】実施例2～7

表1に示す組成で膜形成用組成物を作製し、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に併せて示す。

【0061】

【表1】

実施例	反応液	PCT後の 比誘電率	PCT後の CMP耐性	PCT後の 密着性
1	反応液①	2.27	○	○
2	反応液②	2.29	○	○
3	反応液③	2.14	○	○
4	反応液④	2.16	○	○
5	反応液⑤	2.15	○	○
6	反応液⑥	2.14	○	○
7	反応液⑦	2.16	○	○

【0062】比較例1

比較合成例1で得られた反応液⑩を使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。塗膜のPCT後の比誘電率は2.67と比較的低い値であったが、PCT後の塗膜を CMP 处理を行った際に表面に傷が認められた。また、PCT後の塗膜の密着性評価を行ったところ、スタッズブルピンの5本でシリコンウェハと塗膜の界面での剥離が発生した。

T後の塗膜をCMP処理を行った際に表面に傷が認められた。また、PCT後の塗膜の密着性評価を行ったところ、スタッズブルピンの5本でシリコンウェハと塗膜の界面での剥離が発生した。

【0063】比較例2

比較合成例2で得られた反応液⑨を使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。PCT後の塗膜の比誘電率は3.88と高い値であった。また、PCT後の塗膜の密着性評価を行ったところ、スタッドブルピンの3本でシリコンウェハと塗膜の界面での剥離が発生した。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、特定の塩基性化合物との存在下アルコキシラン加水分解および／または縮合を行うことで、PCT後の比誘電率特性、PCT後のCMP耐性、PCT後の基板との密着性に優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J038 DL021 DL031 DL041 DL071
 DL161 GA01 GA07 GA09
 GA12 HA096 HA176 HA216
 HA326 HA376 HA416 HA476
 JA18 JA20 JA21 JA22 JA26
 JA33 JA34 JA37 JA38 JA41
 JA42 JA56 JB01 JB11 JB13
 JB18 JB27 JB29 JB30 JB38
 JB39 JC13 KA04 KA16 LA03
 MA08 MA10 NA11 NA12 NA21
 PA19 PB09 PC01 PC02
 5F058 AA08 AA10 AC03 AC06 AF04
 AG01 AH02